

⑫ 公開特許公報(A)

平2-305612

⑤Int.Cl.⁵
 B 29 C 43/18
 43/36
 59/02
 G 11 B 7/26
 // B 29 L 17:00

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)12月19日

B

7639-4F
 7639-4F
 7639-4F
 8120-5D
 4F

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑥発明の名称 微細パターン付き基板の製造方法

①特 願 平1-60068

②出 願 平1(1989)3月13日

⑦発 明 者 松 野 好 洋 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑦発 明 者 片 山 慎 也 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑦出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

⑦代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

微細パターン付き基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 基板上および/または微細なパターンを有する型上に金属有機化合物を含む溶液の塗布膜を形成し、その後該基板及び型を押合し基板上に型の凹凸形状に対応する凹凸形状を有する微細パターン付き被膜を形成した後、該被膜を固化させる微細パターン付き基板の製造方法において、該型と該基板の押合を任意の一端から開始させ、ついで他部に進行させていくことを特徴とする微細パターン付き基板の製造方法。

2) 該基板及び該型がディスク状であり、該押合が、該型と該基板のディスクの中心部分から開始させ、軸対称に外周方向へ進行させていく操作である特許請求の範囲第1項記載の微細パターン付き基板の製造方法。

3) 該溶液中に増粘剤が含まれ、かつ該押合工程が減圧雰囲気下で行われる特許請求の範囲第1項

または第2項記載の微細パターン付き基板の製造方法。

4) 該減圧状態の圧力が1333Pa(10Torr)以下である特許請求の範囲第3項記載の微細パターン付き基板の製造方法。

5) 該基板がガラス基板である特許請求の範囲第1項ないし第4項記載の微細パターン付き基板の製造方法。

6) 該押合を、該型を曲面に変形させた後に行う特許請求の範囲第1項ないし第5項記載の微細パターン付き基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は微細パターン付き基板の製造方法に関し、特に光ディスク用溝付き基板、回折格子等を使用するのに適した微細パターン付き基板を製造する方法に関する。

【従来の技術】

基板上に金属有機化合物を含む溶液の可塑性塗布膜を形成した後、型を押し当てて該塗布膜上に

型の峰形状に対応する溝形状を転写し、その後該塗布膜を焼成して固化させる溝付き基板の製造方法が考えられている。(例えば特開昭62-102445, 特開昭62-225273, 特開昭63-158168)

【発明が解決しようとする課題】

基板及び基板上に作製した塗布膜及び型を用いる溝付き基板の製造方法によれば、金属有機化合物が膜状態であり基板上に設けられているのでゲル体と比べて収縮が小さく、クラックや反りが発生しにくいという利点を有するものの、プレス型と該塗布膜付き基板の間に大きな気泡が残留することが多く、これが欠点となり、製品の分留りが低くなりやすいという問題点があった。

【課題を解決するための手段】

本発明は上記問題点を解決するために、基板上および／または微細なパターンを有する型上に金属有機化合物を含む溶液の塗布膜を形成し、その後該基板及び型を押合し基板上に型の凹凸形状に対応する凹凸形状を有する微細パターン付き被膜

また該押合工程を減圧下で行うことが、該基板と該塗布膜付きの基板の間に気泡が閉じ込められることがあったとしても生ずる欠陥の大きさが小さくなるので好ましい。特に該減圧状態の圧力が1333Pa(10Torr)以下であることが生ずる欠陥の大きさが十分小さくなるので好ましい。また本発明においては、前記溶液中に増粘剤を含ませると共に押合工程を減圧下で行っているが、増粘剤を含ませない状態で押合工程を減圧にすると、塗布膜中の溶媒が揮発して急激に固化が進み、押合がうまく行えなくなる。

本発明に用いる増粘剤は、上記金属有機化合物を含む溶液の粘性を増加させる効果を有し、塗布膜の形成を容易にする。また同時に基板と型との押合工程を減圧下で行う場合には、塗布膜を減圧下でも長時間軟らかい状態(適度な粘性状態)に維持させる効果を有し、パターンニングを容易にする。該増粘剤としては、水溶性であり、かつ有機溶媒に可溶な高分子材料が好まれて使用される。中でも、ポリエチレングリコール、ポリテトラメ

を形成した後、該被膜を固化させる微細パターン付き基板の製造方法において、該型と該基板の押合を任意の一端から開始させ、ついで他部に進行させている。

該基板及び該型としては板状のものであれば任意の形のものが使用可能であるが、これらがディスク形状を有する場合には、押合をディスクの中心部分から開始させ、軸対称に外周方向へ進行させていくことが該基板と該型の軸合わせの面から好ましい。

また該基板の材質としては、光学的性質、機械的性質等からガラスが好まれて使用され、中でも化学強化可能なNa、K等アルカリ金属を含んだガラスが特に好まれて使用される。

また該型の材質としては、金属、ガラス、樹脂等が使用され、中でも寸法精度の面から、ニッケル電鍍で作製されるニッケル製の型、2P法で作製されるガラス及び樹脂製の型、射出成形法で作製される樹脂製の型、キャスト法による樹脂製の型が好まれて使用される。

チレンエーテルグリコール等の鎖状ポリエーテルが好まれて使用される。

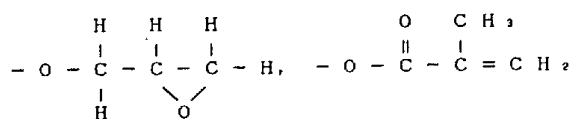
またこれらポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の添加量は該塗布液により生成される酸化物重量の0.25~1.8倍程度が好まれる。(添加量が0.25倍以下であると減圧時に塗布膜が硬化してしまいやすくなりパターンニングが困難となる。また逆に添加量が1.8倍以上であると塗布膜が軟らかくなりすぎて型くずれ等を生じ易くなる。)

上記金属有機化合物は単一または混合物として、水及びアルコール等の有機溶媒、上記増粘剤及び必要に応じて酸またはアルカリの加水分解触媒と混合して塗布用溶液とされる。

型の微細パターンとしては種々の形状のものが使用でき、例えば光ディスク用の案内溝として使用可能な1μm程度の幅を持ち、その深さが50~200nmの微細パターンや回折格子、グレーティングレンズとして使用可能な数100nmの形状のパターンのものが使用できる。

本発明に用いる金属有機化合物は重縮合あるいは架橋反応が起こることによって溶液の粘性を上げさせるような化合物であれば使用できる。

例えば $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, NaOC_2H_5 等の $\text{M}(\text{OR})_n$ [M は Si , Ti , Zr , Ca , Al , Na , Pb , B , Sn , Ge 等の金属、 R はメチル、エチル等のアルキル基、 n は 1~4 の整数] で示される通常ゾルゲル法と呼ばれる方法に用いられる金属アルコラート、キレート錯体及び $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$, $-\text{N}-\text{H}_2$,



等の重縮合あるいは架橋反応を行う一般的官能基を含む金属有機化合物等が例示できる。中でも金属アルコラートが好まれて使用される。

該型と該基板の押合を任意の一端から開始させ、

のを塗布溶液とした。

この塗布溶液中へ、外径 130 mm、厚さ 1.2 mm の化学強化ガラス製のディスク基板 1 を浸漬した後ゆっくりと引き上げて基板上に塗布膜 2 を形成した。次いで、第 1 図に示すように、峰高さ 0.14 μm 、峰幅 0.7 μm 、峰間隔 1.6 μm のスパイラル状の峰部を半径 25 mm から 60 mm の範囲に有する外径 130 mm、厚さ 1.2 mm のポリカーボネート製型 3 とこのガラス基板を塗布膜を間に挟んで、さらにこの型の基板と反対側に外径 130 mm、厚さ 5 mm のシリコンゴム板 4 を挟んで金型中に設置した。ついで該型 3 の周辺部を固定した後中央部を 2~3 mm 程度押して、ガラス基板に向いた側を凸とするような略球面状に変形させ、そのままの状態ですぐとガラス基板にディスク中心部より押合した。ついでこの型の変形を緩めながら押合し、押合部を軸対称に半径方向に広げて行き、最終的にはディスク全面を押合した。

その後このままの状態を加熱して行き、100

ついで他部に進行させていく方法としては、例えば該型を有機材料等の剛性の低い材料製の型として、該型を球面または円筒面状等凸曲面に変形させ、該型と該基板を接触させていき、該変形を解放させる方法等が例示できる。

【作用】

本発明によれば、型と基板の押合工程において、ゾルゲル膜の表面張力により型と基板の間隙に存在していた気体がこの間隙から追い出されるため塗布膜中に気泡が発生することが少ない。

【実施例】

実施例 - 1

シリコンテトラエトキシド 0.05 モルを秤量し、これにモル比で 5 倍のエタノールと 6 倍の水 (3 wt % の HCl を含む) を加え、約 50℃ で 1 時間かくはんする。この溶液に 2 倍量のエタノールを加えて希釈し、さらに分子量 600 のポリエチレングリコール (PEG 600) を、最終生成物である SiO_2 に対する重量比で (PEG 600) / (SiO_2) = 1.0 の量を加え均一に溶かしたも

て 10 分間の焼成を行い、その時点で型とガラスディスクの離型を行い、さらにガラスディスクに対して 400℃ で 10 分間の焼成を行った。この焼成操作により、塗布膜はエタノール及び水分等が飛散してガラス体類似の約 0.2 μm 厚の非晶質膜となっていた。

上記操作により作製された溝付きガラスディスクの表面を偏光顕微鏡で観察したところ、溝深さ約 0.1 μm 、溝幅約 0.7 μm 、溝間隔約 1.6 μm の良好な溝形状が全面に得られており、気泡の混入はほとんどみられなかった。

実施例 - 2

シリコンテトラエトキシド 0.05 モルを秤量し、これにモル比で 4 倍のエタノールと 4 倍の水 (3 wt % の HCl を含む) を加え、約 50℃ で 30 分間かくはんする。この溶液にチタニウムテトラノルマルブトキシド 0.01 モルをエタノールで希釈した溶液を徐々に加え、同じく約 50℃ で 30 分間かくはんする。この溶液に 2 倍量のエタノールを加えて希釈し、さらに分子量 600 の

ポリエチレングリコール (PEG₆₀₀) を、最終生成物である $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ に対する重量比で $(\text{PEG}_{600}) / (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) = 1.0$ の量を加え均一に溶かしたものを塗布溶液とした。

上記塗布溶液を用いた以外は実施例-1と同様の操作を行い、溝付きガラスディスクを作成した。

本実施例により作製された溝付きガラスディスクの表面を実施例-1同様偏光顕微鏡で観察したところ、実施例-1同様溝深さ約 $0.1 \mu\text{m}$ 、溝幅約 $0.7 \mu\text{m}$ 、溝間隔約 $1.6 \mu\text{m}$ の良好な溝形状が全面に得られており、気泡の混入はほとんどみられなかった。

実施例-3

実施例-1で作成した塗布溶液中へ、縦 100 mm 、横 150 mm 、厚さ 1 mm の化学強化ガラス製の基板5を浸漬した後ゆっくりと引き上げて基板上に塗布膜2を形成した。次いで、第2図に示すように、峰高さ $0.5 \mu\text{m}$ 、峰幅 $0.7 \mu\text{m}$ 、峰間隔 $1.6 \mu\text{m}$ の峰部を有する縦 100 mm 、横 150 mm 、厚さ 1.2 mm のポリカーボネー

mの良好な溝形状が全面に得られており、気泡の混入はほとんどみられなかった。

比較例

第3図に示すように、型を曲げながら押合せずに、フラットなままの状態ゆっくりとガラス基板にディスク全面を押合する以外は実施例-1と同様な材料および方法により、溝付きガラスディスクを作成した。

本操作により作製された溝付きガラスディスクの表面を偏光顕微鏡で観察したところ、一部分には、溝深さ約 $0.1 \mu\text{m}$ 、溝幅約 $0.7 \mu\text{m}$ 、溝間隔約 $1.6 \mu\text{m}$ の良好な溝形状が得られていたが、多くの部分に気泡の混入がみられた。

【発明の効果】

本発明によれば、微細なパターンを大面積に均一に高精度、無欠陥で形成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例-1において説明した本発明の押合方法の概略を示す断面図、第2図は実施例-3において説明した本発明の押合方法の概略を示

す断面図、第3図は比較例の押合方法の概略を示す断面図である。

ト製型6とこのガラス基板を塗布膜2を間に挟んで、さらにこの型の基板と反対側に、縦 100 mm 、横 150 mm 、厚さ 5 mm のシリコンゴム板4を挟んで金型中に設置した。ついで該型を円筒形の下地材に巻き付けてガラス基板に向いた側を凸とするような円筒面状に変形させ、そのままの状態ゆっくりとガラス基板に端部より押合した。ついでこの押合部の型6を円筒形の下地材から解放しながら押合を一方方向に広げて行き、最終的には全面を押合した。

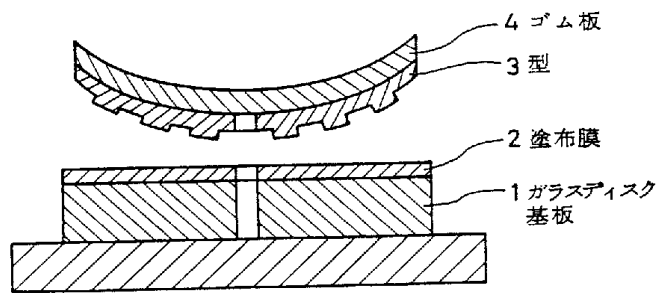
その後このままの状態で加熱して行き、 100°C で10分間の焼成を行い、その時点で型とガラス基板の離型を行い、さらにガラス基板に対して 400°C で10分間の焼成を行った。この焼成操作により、塗布膜はエタノール及び水分等が飛散してガラス体類似の約 $0.2 \mu\text{m}$ 厚の非晶質膜となっていた。

上記操作により作製された溝付きガラス基板の表面を偏光顕微鏡で観察したところ、溝深さ約 $0.36 \mu\text{m}$ 、溝幅約 $0.7 \mu\text{m}$ 、溝間隔約 1.6μ

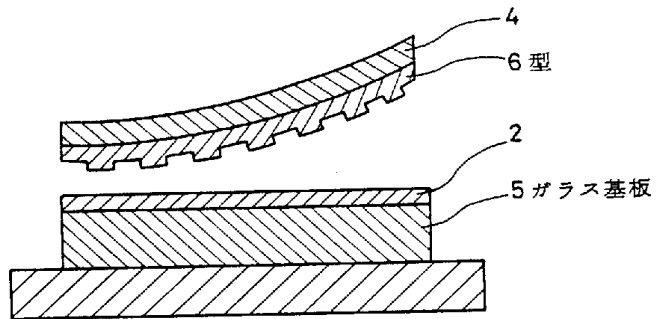
特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 大野 精 市

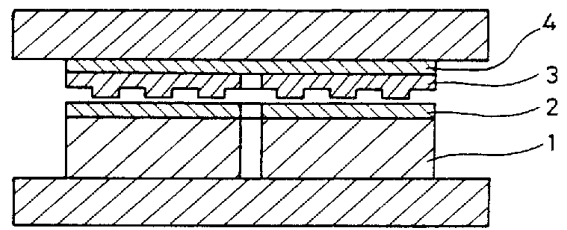




第 1 図



第 2 図



第 3 図